

Санкт-Петербургский государственный университет

Фундаментальная математика и механика  
Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа

Байков Богдан Сергеевич

Расчет сечений VV и VT обменов с помощью обратного преобразования  
Лапласа

Дипломная работа

Научный руководитель:  
заведующий кафедрой гидроаэромеханики,  
профессор, доктор физико-математических наук  
Кустова Е.В.

Рецензент:  
младший научный сотрудник лаборатории  
вычислительной аэродинамики,  
Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН  
Молчанова А.Н.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Fundamental Mathematics and Mechanics

Molecular-kinetic theory of fluids and gases

Baikov Bogdan

Calculation of cross sections of VV and VT exchanges using inverse Laplace transformation

Graduation Thesis

Scientific supervisor:

Head of the chair of hydroaeromechanics,  
professor, Doctor of Physical and Mathematical sciences

Elena Kustova

Reviewer:

Junior researcher, Laboratory of computational aerodynamics,  
Institute of Theoretical and Applied Mechanics of RAS, Novosibirsk

Alexandra Molchanova

Saint-Petersburg

2016

## Содержание

Условные обозначения.....	4
Введение.....	5
<b>Глава 1.</b> Основные теоретические сведения.....	8
1.1 Определение сечений VV и VT процессов.....	8
1.2 Определение коэффициентов скорости VV и VT процессов.....	9
1.3 Описание метода обратного преобразования Лапласа.....	10
<b>Глава 2.</b> Исследовательская часть.....	12
2.1 Описание используемых аппроксимаций для коэффициентов скорости VV и VT процессов.....	12
2.2 Вычисление сечений VV и VT процессов.....	17
2.3 Анализ полученных сечений и сравнение их с другими моделями.....	19
Заключение.....	26
Список литературы.....	28

## Условные обозначения

<i>Символ</i>	<i>Размерность</i>	<i>Определение</i>
$T$	К	температура
$E$	Дж	поступательная энергия молекулы
$k$	$1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	постоянная Больцмана
$m_{ij}$	кг	приведённая масса частиц
$\varepsilon_i$	Дж	колебательная энергия частицы
$N_A$	$6.022 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>	число Авогадро

## Введение

В данной работе рассматривается задача о нахождении сечений энергообменов по известным поуровневым коэффициентам скоростей VV-обмена колебательными квантами и VT-обмена колебательной и поступательной энергией в кислороде  $O_2$  и азоте  $N_2$ .

Данные о сечениях обменов внутренней энергией необходимы для расчета коэффициентов переноса, вычисления поправок первого порядка к коэффициентам скорости неравновесных реакций, а также для использования метода прямого численного моделирования (ПСМ) при решении различных задач газовой динамики. Реакции, рассматриваемые в данной работе, могут происходить, например, за фронтом головной ударной волны при обтекании тела сверхзвуковым потоком воздуха. При протекании таких реакций меняется состав и свойства газовой смеси, что оказывает сильное влияние на параметры обтекания, поэтому знание сечений данных процессов необходимо для точного решения подобных задач. На сегодняшний день в литературе наблюдается дефицит достоверных данных о сечениях различных физико-химических процессов. В большом количестве работ для расчета сечений используется модель твердых сфер или сфер переменного диаметра, что является достаточно грубым приближением, зависимость же сечений от уровней внутренней энергии часто определяется эмпирически, и это тоже вносит ощутимую неопределенность в результаты [1]. Также существует способ расчета сечений методами молекулярной динамики [2,3,4], но на данный момент из-за высокой ресурсоемкости такой способ непригоден для решения задач аэродинамики методами ПСМ. Все эти факторы в совокупности обуславливают актуальность рассматриваемой задачи и необходимость ее решения.

Задача о нахождении сечений по известным коэффициентам скоростей процессов уже рассматривалась в ряде работ [5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Данный подход был сформулирован М.А. Рыдалевской [5] и применен к

однотемпературному приближению. В работе [10] была рассмотрена задача о нахождении сечений для реакции диссоциации молекулы азота, однако полученные результаты не выражались в аналитической форме. В работе [13] рассматриваются реакции диссоциации молекул кислорода и азота, при столкновении с атомами кислорода и азота соответственно. Сечения реакций в работе считают численно, опираясь на модифицированный закон Аррениуса. Недостатком работы снова является невозможность выражения результатов в аналитической форме. В работе [11] использован метод нахождения поуровневого сечения реакции диссоциации путем применения обратного преобразования Лапласа к известному коэффициенту скорости реакции. Для этого коэффициент скорости реакции аппроксимируется функцией, удобной для применения обратного преобразования. Недостатком работы является то, что в качестве аппроксимирующей функции были выбраны полиномы шестой степени, что привело к отрицательным значениям сечений на некоторых диапазонах энергии.

В данной работе мы будем использовать подход, предложенный в работе [11], опираясь на данные точных траекторных расчетов коэффициентов скоростей, полученные группой профессора Капители из университета Бари [14], а также на аналитические аппроксимации траекторных расчетов Г. Билинга [15,16,17]. Также в данной работе мы проведем сравнение сечений, рассчитанных с использованием метода обратного преобразования Лапласа и рассчитанных с помощью модели нагруженного гармонического осциллятора (FHO) [18]. Эта модель предполагает, что многоквантовые VV и VT переходы происходят как последовательность одноквантовых переходов. В целом данная модель дает результаты, хорошо согласующиеся с данными траекторных расчетов и экспериментом. Тем не менее, данная модель работает в ограниченном промежутке температур и энергетических уровней.

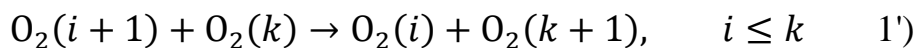
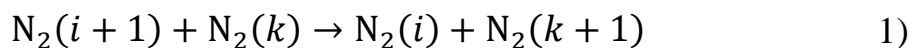
Определим задачи, которые будут выполнены в данной работе:

1. Для рассматриваемых VV и VT обменов выбрать аппроксимации коэффициентов скорости, удобные для применения обратного преобразования Лапласа, и исключающие получение нефизичных результатов.
2. Для полученных аппроксимаций провести обратное преобразование Лапласа и получить аналитические выражения для сечений реакций.
3. Провести расчет сечений и анализ полученных результатов.

## Глава 1. Основные теоретические сведения

### 1.1 Определение сечений VV и VT процессов

В данной работе рассматриваются реакции VV обмена, т.е. реакции, в ходе которой сталкиваются две молекулы, находящиеся на разных колебательных уровнях, и между ними происходит обмен колебательными квантами. В результате такого процесса исходные молекулы просто изменяют свой колебательный уровень, и химический состав смеси не изменяется. В данной работе будет рассмотрен одноквантовый VV обмен в кислороде  $O_2$  и азоте  $N_2$ , соответствующие реакции выглядят так:



здесь  $i$  и  $k$  – это номера колебательных уровней молекул.

Также в данной работе рассматриваются реакции VT обмена, т.е. реакции, в ходе которых молекула сталкивается с партнером  $M$ , и поступательная энергия партнера переходит в колебательную энергию молекулы. Таким образом, в результате реакции у молекулы изменяется колебательный уровень, а химический состав смеси также не меняется. Мы будем рассматривать VT обмен между молекулой кислорода  $O_2$  и атомом кислорода  $O$  и между молекулой  $N_2$  и атомом азота  $N$ , соответствующие реакции выглядят так:



здесь  $i$  и  $i'$  – это номера колебательных уровней молекул до и после столкновения.

Подобные процессы имеют вероятностный характер. Эффективное сечение есть мера такого взаимодействия. Для определения эффективного



сечения уместно будет сначала определить дифференциальное сечение взаимодействия двух частиц. Дифференциальное сечение рассеяния  $\sigma_{ij}^{kl}(g, \chi, \varepsilon)$  равно отношению числа молекул с относительной скоростью  $g$ , которые при столкновении переходят с уровней колебательной и вращательной энергии  $i$  и  $j$  на уровни  $k$  и  $l$  соответственно, при этом вектор относительной скорости повернется на полярный угол  $\chi$  и азимутальный угол  $\varepsilon$ , к общему числу молекул. Полное эффективное сечение определяется как дифференциальное сечение, проинтегрированное по всем  $\chi$  и  $\varepsilon$ , и представляет собой функцию от относительной скорости сталкивающихся частиц. Измеряется сечение реакции в  $\text{м}^2$ , и, по сути, при столкновении двух частиц, определяет площадь сечения цилиндра столкновений, в котором должны оказаться частицы для протекания того или иного процесса.

## 1.2 Определение коэффициентов скорости VV и VT процессов

В данной работе сечения всех определенных выше процессов будем искать, исходя из данных о поуровневых коэффициентах скорости реакции того или иного процесса. Физический смысл этого коэффициента состоит в том, что он определяет скорость протекания реакции при одинаковой концентрации реагирующих веществ. В нашем случае он будет зависеть от температуры и колебательного уровня как частиц вступающих в реакцию, так и продуктов реакции. Для определенности рассмотрим VT и VV обмен молекулы азота (реакции 1, 2), коэффициенты для кислорода определяются аналогично. Опираясь на результаты кинетической теории (в предположении, что сечение столкновения не зависит от вращательного уровня молекулы), мы имеем следующее выражение для поуровневого коэффициента скорости реакции [19]:

$$K_i^{i'}(T) = \left( \frac{8kT}{\pi m_{N_2N}} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{E}{kT} \sigma_i^{i'}(E) d\frac{E}{kT} \quad (3)$$

$$K_{i+1,k}^{i,k+1}(T) = \left( \frac{8kT}{\pi m_{N_2N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{E}{kT} \sigma_{i+1,k}^{i,k+1}(E) d\frac{E}{kT} \quad (3')$$

здесь  $K_i^{i'}$  - коэффициент скорости реакции VT процесса молекулы азота  $N_2$ ,  
 $K_{i+1,k}^{i,k+1}$  - коэффициент скорости реакции VV процесса молекулы азота  $N_2$ ,  $\sigma_i^{i'}$   
и  $\sigma_{i+1,k}^{i,k+1}$  - сечения реакции.

Формулы (3, 3') определяют связь между поуровневыми коэффициентами скорости и сечениями реакций, что дает нам возможность применить метод обратного преобразования Лапласа для отыскания сечения.

### 1.3 Описание метода обратного преобразования Лапласа

Для применения метода обратного преобразования Лапласа в выражениях (3) и (3') необходимо произвести следующие замены:

$$t = \frac{E}{k}, \quad x = \frac{1}{T} \quad (4)$$

Если обозначить  $\left(\frac{E}{k}\right) \sigma_i^{i'}(E) = t \sigma_i^{i'}(kt) = f_i^{i'}(t)$ , то выражения (3, 3') примут вид:

$$\check{K}_i^{i'}(x) = \left(\frac{8k}{\pi m_{N_2 N}}\right)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp(-tx) f_i^{i'}(t) dt \quad (5)$$

$$\check{K}_{i+1,k}^{i,k+1}(x) = \left(\frac{8k}{\pi m_{N_2 N_2}}\right)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp(-tx) f_{i+1,k}^{i,k+1}(t) dt \quad (5')$$

Выражения (5, 5') представляют собой не что иное, как преобразования Лапласа, где оригиналами являются  $f_i^{i'}(t)$  и  $f_{i+1,k}^{i,k+1}$ , а изображениями являются выражения:

$$F_i^{i'}(x) = \sqrt{\frac{\pi m_{N_2 N}}{8k}} \check{K}_i^{i'}(x) x^{-\frac{3}{2}} \quad (6)$$

$$F_{i+1,k}^{i,k+1}(x) = \sqrt{\frac{\pi m_{N_2 N_2}}{8k}} \check{K}_{i+1,k}^{i,k+1}(x) x^{-\frac{3}{2}} \quad (6')$$

Таким образом, применяя обратное преобразование Лапласа к выражениям 6) и 6'), можно получить выражения для  $f_i^{i'}(t)$  и  $f_{i+1,k}^{i,k+1}(t)$ .  
Затем, сделав обратные замены, получим выражения для  $\sigma_i^{i'}(E)$  и  $\sigma_{i+1,k}^{i,k+1}(E)$ .

В этом заключается метод обратного преобразования Лапласа для получения сечения реакций. Здесь также надо сказать о том, что поставленная задача не совсем корректна, так как выражения 5 и 5' представляют собой операторные уравнения вида  $Ax=f$ , где  $A$  непрерывный оператор, а обратный к вполне непрерывному оператору, не обязательно является непрерывным. Тем не менее, в данной работе мы рассматриваем лишь конкретные случаи, которые легко могут быть проверены, и не претендуем на общность результатов. Следовательно, в нашем случае данный метод можно считать обоснованным и пригодным для применения.

## Глава 2. Исследовательская часть

### 2.1 Описание используемых аппроксимаций для коэффициентов скорости VV и VT процессов

Для определения сечений VV и VT обменов будем основываться на аппроксимациях траекторных расчетов Билинга [15], [16] коэффициентов скорости различных переходов колебательной энергии в молекулярных компонентах воздуха, приведенных в работе [17]. Кроме того, мы создадим свою аппроксимацию, опираясь на данные траекторных расчетов VT перехода в молекуле кислорода при столкновении с атомом кислорода (реакция 2'), полученные группой профессора Капители из университета Бари [14]. Размерность всех перечисленных ниже коэффициентов м<sup>3</sup>/с.

Для коэффициента  $K_{i+1,i}^{k,k+1}$  одноквантового VV-обмена азота N<sub>2</sub> (1) в работе [17] предложена следующая формула:

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \left( \frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \right) \quad 7)$$
$$\delta_{VV} = \frac{6.8}{\sqrt{T}}$$

где  $\delta_{VV}$  – поправка на ангармоничность колебаний. Данное выражение плохо подходит для применения обратного преобразования, так как итоговая формула для сечения не будет представляться в элементарных функциях, нашей же задачей является получение аналитических выражений, пригодных для численных расчетов. В связи с этим в формуле (7) заменим  $\delta_{VV}$  на выражение вида  $c_1 + \frac{c_2}{T}$ , где коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  получены с помощью метода наименьших квадратов. Тогда итоговое выражение для  $K_{i+1,i}^{k,k+1}$  будет выглядеть следующим образом:

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \left( \frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left(0,042101 + \frac{117,0378}{T}\right)|i-k|} \times \quad 8)$$

$$\times \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-(0,042101 + \frac{117,0378}{T})|i-k|} \right).$$

Коэффициенты, рассчитанные по формуле (8), почти не отличаются от коэффициентов, рассчитанных по формуле (7). Ошибка не превышает 3,5%, что дает нам возможность использовать формулу (8) в качестве аппроксимации для  $K_{i+1,i}^{k,k+1}$ .

Для реакции VV обмена в кислороде  $O_2$  (1'), формула для  $K_{i+1,i}^{k,k+1}$ , предложенная в работе [17], выглядит так:

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.8 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) T^{3/2} e^{\delta_{VV}(i-k)}, \quad i \leq k \quad \delta_{VV} = \frac{2.4}{\sqrt{T}} \quad 9)$$

Данное выражение вновь плохо подходит для применения обратного преобразования, поэтому по аналогии с азотом вместо формулы (9) будем использовать следующее выражение:

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.8 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) T^{3/2} e^{(0,015794 + \frac{40,94475}{T})(i-k)}, \quad i \leq k \quad 10)$$

Ошибка формулы (10) по сравнению с формулой (9) не превышает 4%.

Коэффициент скорости VT обмена в азоте (2) описывается следующим выражением [17]:

$$K_{i,i'}^N = 1 \cdot 10^{-6} \cdot e^{b_0 + b_1(i-i') + b_2(i-i')^2 + i(c_0 + c_1(i-i') + c_2(i-i')^2)}, \quad i > i' \quad 11)$$

где коэффициенты  $b_i$ ,  $c_i$  равны:

$$b_0 = -25.078 - \frac{5633.1543}{T}, \quad b_1 = -0.1554 + \frac{111.3426}{T}$$

$$b_2 = 0.0054 - \frac{2.189}{T}, \quad c_0 = 0.0536 + \frac{122.4835}{T}$$

$$c_1 = 0.0013 - \frac{4.2365}{T}, \quad c_2 = -1.197 \cdot 10^{-4} + \frac{0.0807}{T}$$

Мы будем рассматривать случай одноквантового обмена, и в таком случае формула (11) не требует изменений, она сразу пригодна для применения обратного преобразования Лапласа.

Коэффициент скорости VT обмена в кислороде (2') будем искать самостоятельно, так, чтобы итоговое выражение было пригодно для применения обратного преобразования Лапласа. Также мы хотим, чтобы итоговое сечение не становилось отрицательным, как в работе [11]. Именно поэтому в данной работе решено было отказаться от аппроксимации полиномами. В качестве данных для аппроксимации, возьмем точные траекторные расчёты [14]. Они представляют собой таблицы со значениями коэффициентов скорости реакции VT-обмена в зависимости от номеров колебательных уровней и температуры. При нахождении аппроксимации особую сложность вызвало то, что коэффициент скорости сильно зависит от разности колебательных уровней молекулы до и после столкновения, что влияло на выпуклость графика, на скорость его роста при увеличении температуры, а также на порядок величин. В связи с этим в данной работе коэффициент скорости предлагается искать в следующей форме:

$$K_{i,i'}^O = C_1 \cdot 10^{-20} \frac{(\varepsilon_1^{O_2} - \varepsilon_0^{O_2})}{0.124} e^{\frac{C_2}{T}} T^{1/9} \quad (12)$$

Здесь  $\varepsilon_1^{O_2}$  и  $\varepsilon_0^{O_2}$  – энергия первых двух колебательных уровней молекулы кислорода,  $C_1$  и  $C_2$  – коэффициенты, зависящие от разности колебательных уровней молекулы кислорода до и после столкновения, найденные с помощью метода наименьших квадратов. Коэффициент  $C_1$  описывается полиномами пятой степени вида:

$$C_1(i, i') = a_5|i - i'|^5 + a_4|i - i'|^4 + a_3|i - i'|^3 + a_2|i - i'|^2 + a_1|i - i'| + a_0 \quad (13)$$

Здесь  $a_5 \dots a_0$  – постоянные коэффициенты, значения которых приведены в таблице 1.

		$a_5$	$a_4$	$a_3$	$a_2$	$a_1$	$a_0$
$(i-i') < 0$	$ i-i'  \leq 10$	0	0	-0,0427	1,0287	-8,3566	29,212
	$ i-i'  \geq 10$	0	$-9 \cdot 10^{-6}$	0,0007	-0,0127	-0,1478	8,1241
$(i-i') > 0$	$ i-i'  \leq 9$	0	0	0	0,6625	-7,97	30,218
	$ i-i'  \geq 9$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0,0002	-0,0081	0,2065	2,6162	17,656

Табл.1. Значение коэффициентов в формуле (13) для  $C_1$ .

Коэффициент  $C_2$  задается выражением:

$$C_2 = 2000 \cdot |i - i'| \cdot k \quad 14)$$

Где  $k=1$ , если  $i < i'$ , и  $k=0.01$ , если  $i > i'$ .

Сравним коэффициент скорости VT обмена в кислороде, полученный по формуле (12), с данными траекторных расчетов Рис.1-4. Из графиков видно, что данные, полученные по формуле (12), совпадают по порядку с результатами траекторных расчетов, что для коэффициентов скорости является достаточно хорошей точностью аппроксимации. Исходя из этого, можно заключить, что формула (12) подходит для использования ее в качестве коэффициента скорости VT обмена и может быть использована в данной работе.

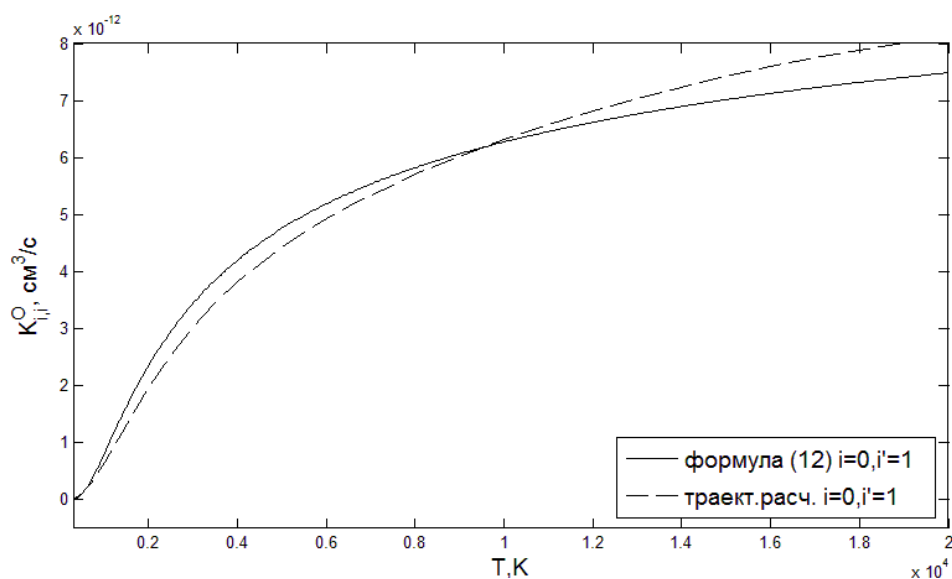


Рис.1. Коэффициент скорости реакции VT обмена в кислороде (2') построенный по аппроксимационной формуле (12) и по данным траекторных расчетов при  $i=0$ ,  $i'=1$ ;

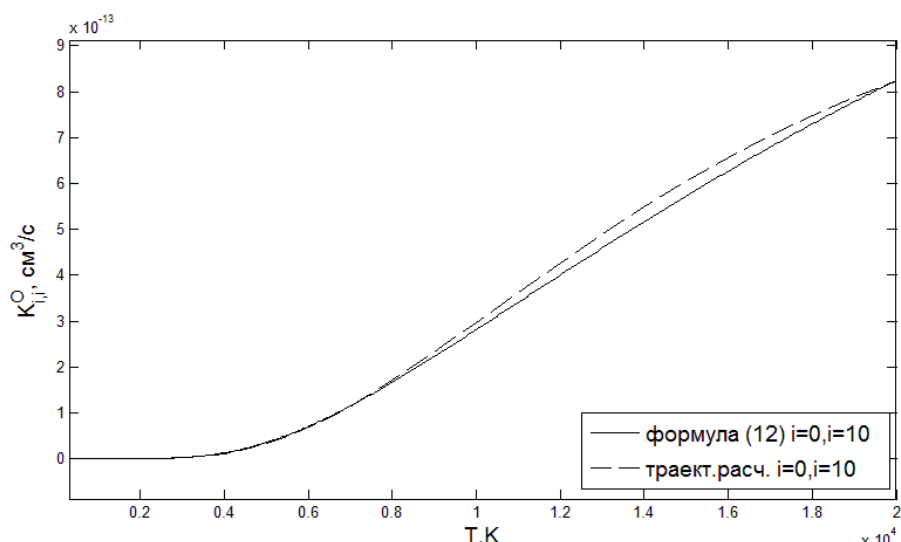


Рис.2. Коэффициент скорости реакции VT обмена в кислороде (2'), построенный по аппроксимационной формуле (12) и по данным траекторных расчетов при  $i=0, i'=10$ ;

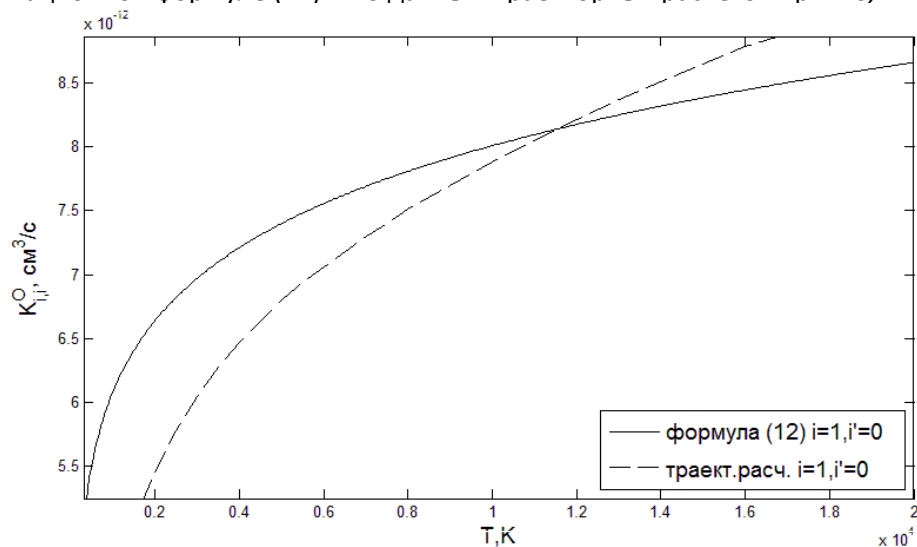


Рис.3. Коэффициент скорости реакции VT обмена в кислороде (2'), построенный по аппроксимационной формуле (12) и по данным траекторных расчетов при  $i=1, i'=0$ ;

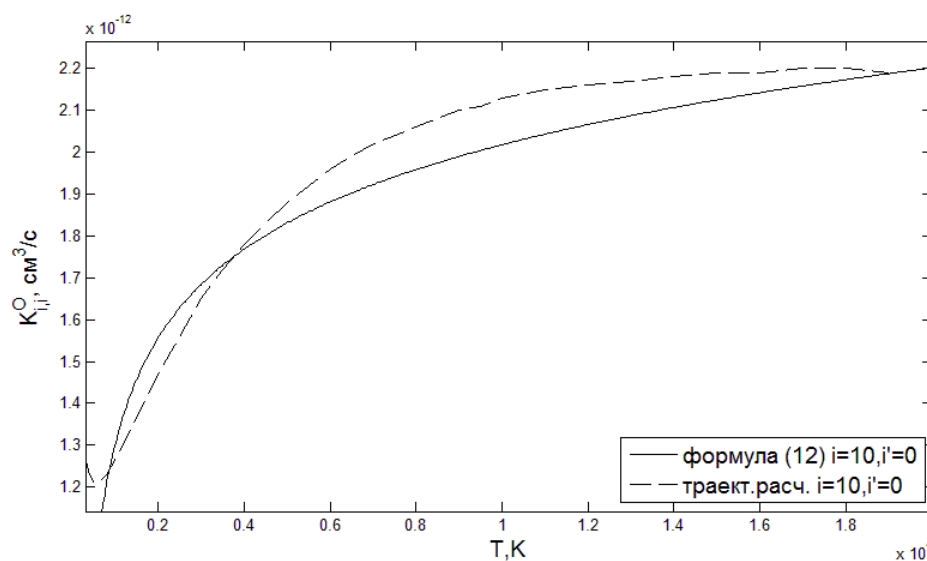


Рис.4. Коэффициент скорости реакции VT обмена в кислороде (2'), построенный по аппроксимационной формуле (12) и по данным траекторных расчетов при  $i=10, i'=0$ ;



## 2.2 Вычисление сечений VV и VT процессов

В этом параграфе будет осуществлен поиск сечений реакций методом обратного преобразования Лапласа, который был описан выше. В качестве примера, более детально рассмотрим применение этого метода для реакции VV обмена в азоте  $N_2(1)$ , для всех остальных реакций поступаем аналогично. Проведем в выражении (8) замену переменных (4):

$$\check{K}_{i+1,i}^{k,k+1}(x) = 2.5 \cdot 10^{-20}(i+1)(k+1) \left(\frac{1}{300 \cdot x}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-(0,042101+117,0378 \cdot x)|i-k|} \times \quad (15)$$

$$\times \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-(0,042101+117,0378 \cdot x)|i-k|}\right).$$

Теперь подставляя (15) в (6'), получим выражение для изображения в преобразовании Лапласа  $F_{i+1,k}^{i,k+1}(x)$ . Применим к нему обратное преобразование Лапласа, для этого будем пользоваться [20], тогда получим:

$$f_{i+1,i}^{k,k+1}(t)_{N_2} = 2.5 \cdot 10^{-20}(i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{N_2}}{16k}} \left(\frac{1}{300}\right)^{\frac{3}{2}} \times \quad (16)$$

$$\times \begin{cases} 0, & t < a_1|i-k| \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2}, & a_1|i-k| < t < 2 \cdot a_1|i-k| \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2} - \frac{1}{2} e^{-2 \cdot a_2|i-k|} \times \\ \times \frac{(t - 2 \cdot a_1|i-k|)^2}{2}, & t > 2 \cdot a_1|i-k| \end{cases}$$

где  $a_1=117.0378$ , а  $a_2=-0.042101$ . Функция  $f_{i+1,i}^{k,k+1}$  определяет вероятность реакции VV обмена молекулы азота  $N_2$ . Теперь, сделав в выражении (16) обратную замену переменных, получим итоговое выражение для сечения  $\sigma_{i+1,k}^{i,k+1}$ :

$$\sigma_{i+1,k}^{i,k+1}(kt)_{N_2} = 2.5 \cdot 10^{-20}(i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{N_2}}{16k}} \left(\frac{1}{300}\right)^{\frac{3}{2}} \times \quad (17)$$

$$\times \begin{cases} 0, & t < a_1|i-k| \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2t}, & a_1|i-k| < t < 2 \cdot a_1|i-k| \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2t} - \frac{1}{2} e^{-2 \cdot a_2|i-k|} \times \\ \times \frac{(t - 2 \cdot a_1|i-k|)^2}{2t}, & t > 2 \cdot a_1|i-k| \end{cases}$$

Аналогично, сечение для реакции VV обмена молекулы кислорода O<sub>2</sub> (1') будет иметь вид:

$$\sigma_{i+1,k}^{i,k+1}(kt)_{O_2} = 2.5 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{O_2}}{16k}} e^{b_1(i-k)} \times \begin{cases} 0, & t < b_2(i-k) \\ \frac{(t - b_2(i-k))^2}{2t}, & t > b_2(i-k) \end{cases} \quad (18)$$

где  $b_1=0.015794$ ,  $b_2=40.94475$ .

Для реакции VT обмена азота N<sub>2</sub> (2) сечение будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma_i^{i-1}(kt) = \begin{cases} 0, & t < c_3 - i \cdot c_4 \\ 10^{-6} \sqrt{\frac{\pi m_{N_2N}}{8k}} e^{-c_1 + i c_2} \frac{(t - c_3 + i c_4)^{1/2}}{0.5 \sqrt{\pi} t}, & t > c_3 - i \cdot c_4 \end{cases} \quad (19)$$

Где  $c_1 = 25.852$ ,  $c_2 = 0.0574803$ ,  $c_3 = 5524.0007$  и  $c_4 = 118.327$ .

Для реакции VT обмена молекулы кислорода O<sub>2</sub> (2') сечение имеет вид:

$$\sigma_i^{i'}(kt) = c_1 \cdot 10^{-20} \sqrt{\frac{\pi m_{O_2O}}{8k}} \cdot \frac{\varepsilon_1^{O_2 - \varepsilon_0^{O_2}}}{0.124} \cdot \begin{cases} 0, & t \leq c_2 \\ \frac{(t - c_2)^{\frac{11}{18}}}{0.8948t}, & t \geq c_2 \end{cases} \quad (20)$$

здесь  $c_1$  и  $c_2$  – коэффициенты, полученные из формул (13) и (14) соответственно.

## 2.3 Анализ полученных сечений и сравнение их с другими моделями

В данном параграфе будут построены сечения выбранных нами реакций по выражениям, полученным в параграфе 2.2, а также проведено их сравнение с сечениями, рассчитанными по модели нагруженного гармонического осциллятора (FHO) [18] и по модели Ландау-Теллера (L-T) [21] (для случая VT обмена). Размерность всех представленных ниже сечений –  $\text{\AA}^2 (10^{-20} \text{ м}^2)$ .

Модель нагруженного гармонического осциллятора [18] является теоретической моделью, которая позволяет учитывать многоквантовые VT и VV обмены, представляя их как последовательность одноквантовых. Модель является одной из наиболее широко используемых в современной вычислительной газовой динамике. Однако ее применение часто осложняется в связи с использованием достаточно громоздких выражений для коэффициентов скорости обменов.

Простая формула Ландау-Теллера получена как аппроксимация результатов экспериментальных исследований, основывающаяся на решении задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении. Она характеризует коэффициент скорости одноквантового VT обмена с 1-го колебательного уровня на 0-ой и имеет вид:

$$K_{10} = Ae^{BT^{-1/3}} \quad (21)$$

Здесь A, B – параметры в формуле Ландау-Теллера (L-T), определяемые из эксперимента [21]. Поскольку экспериментальные данные получены лишь в ограниченном диапазоне условий, область применимости формулы (21) довольно узкая. Кроме того, с ее помощью мы можем получить сечения лишь одноквантовых переходов.

Применяя к формуле (21) процедуру, совершенно аналогичную описанной выше для формулы (8), можем вычислить сечение VT перехода с первого на нулевой уровень.

Сечение реакции VV обмена в азоте  $N_2$  (1), построенное по формуле (17) и по модели FHO, для различных значений  $i$  и  $k$  представлено на Рис.5-6.

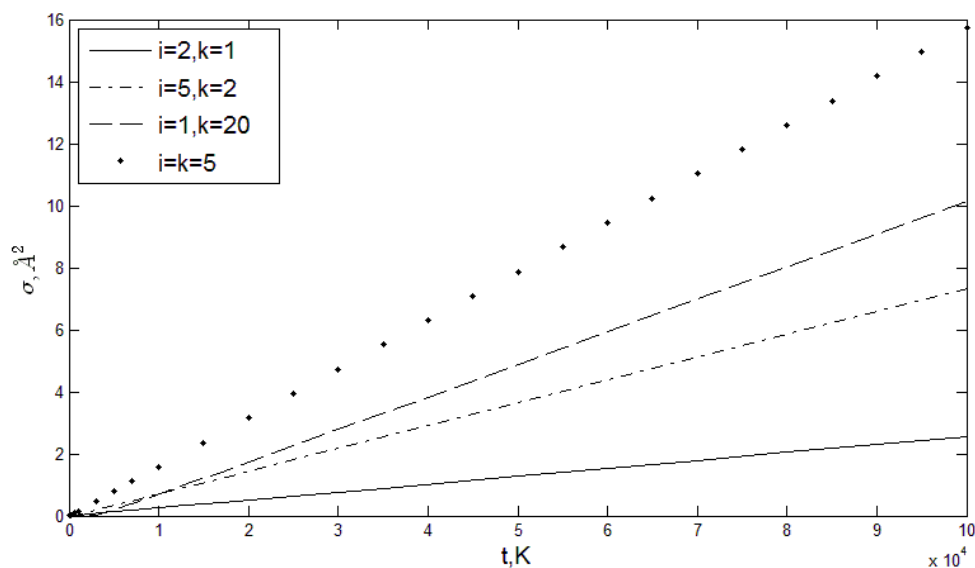


Рис.5. Сечения для реакции VV обмена в азоте  $N_2$ , построенные по формуле (17).

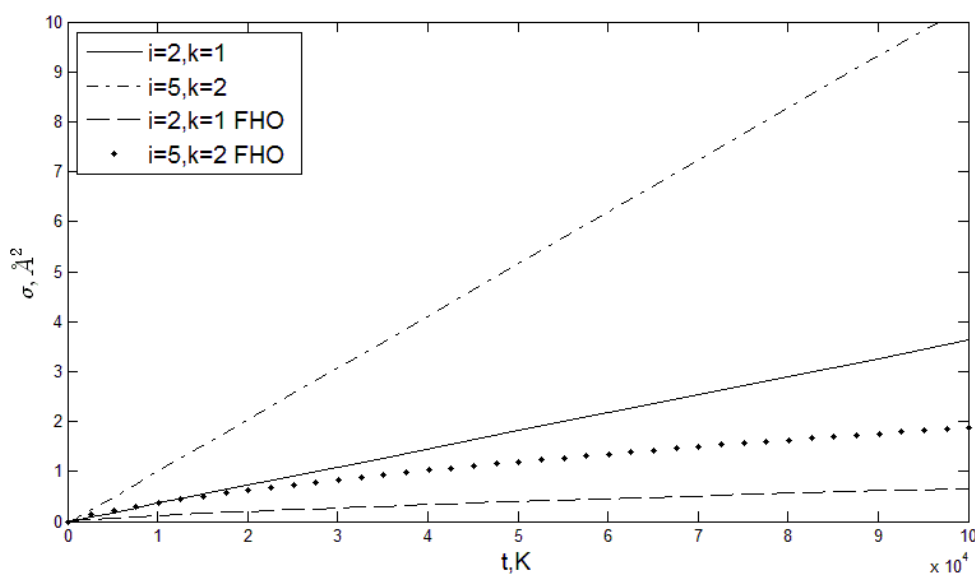


Рис.6. Сечения для реакции VV обмена в азоте  $N_2$ , построенные по формуле (17) и по данным FHO.

Из графика видно, что сечение VV обмена в азоте почти линейным образом зависит от энергии. Аналогичное качественное поведение также присутствует и в сечениях, полученных с помощью модели FHO. Также стоит сказать о том, что сечение равняется нулю до достижения определенного порогового значения энергии, это означает, что реакция VV обмена в азоте не происходит, если энергия при столкновении частиц меньше

этого значения. Значения такого порога достаточно низкие для партнеров по столкновению с близкими значениями энергетических уровней и увеличивается с ростом  $|i - k|$ . Из графиков видно, что увеличение разности  $|i - k|$  и номера колебательного уровня ведет к увеличению сечения и скорости его роста, т.е. угол наклона графика к оси абсцисс растет. В случае, когда  $|i - k| = 0$ , пороговое значение энергии обнуляется, это происходит из-за того, что обмен становится резонансным. Сравнение с моделью FHO показывает, что сечения, рассчитанные с помощью метода обратного преобразования Лапласа, дают несколько более высокие значения сечений, хотя по порядку они совпадают.

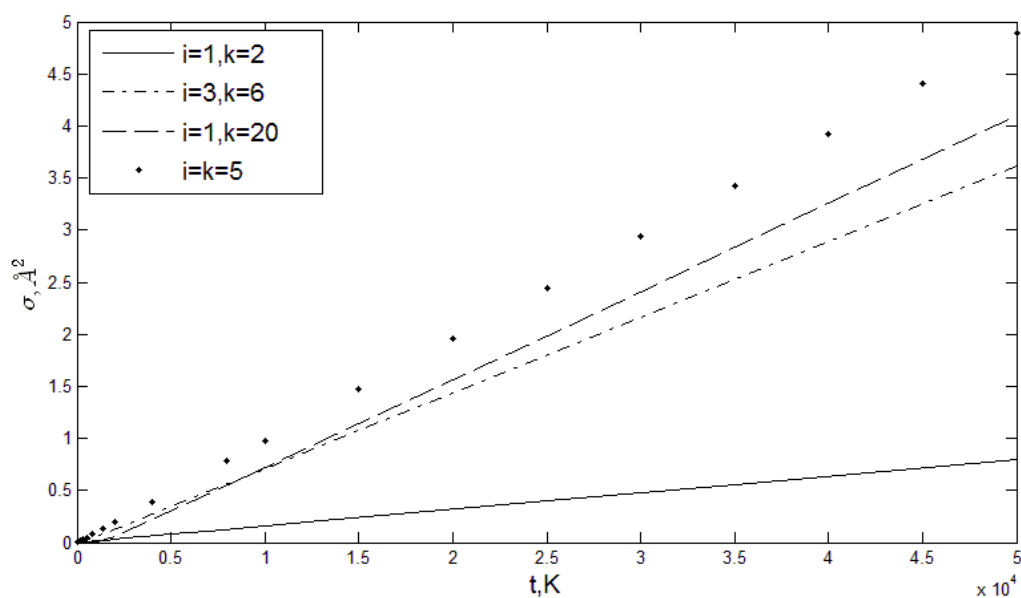


Рис.7. Сечения для реакции VV обмена в кислороде  $O_2$ , построенные по формуле (18).

На Рис.7-8. представлены результаты расчета сечений реакции VV обмена в кислороде  $O_2$  (1'), вычисленные по формуле (18) и по данным модели FHO. Из графика видно, что в кислороде, проявляются совершенно аналогичные свойства, что и для такой же реакции в азоте, хотя в целом, значения сечений VV обмена в кислороде несколько ниже, чем в азоте. Что интересно, в кислороде сечения, рассчитанные с помощью обратного преобразования Лапласа, гораздо ближе к сечениям, рассчитанным по модели FHO.

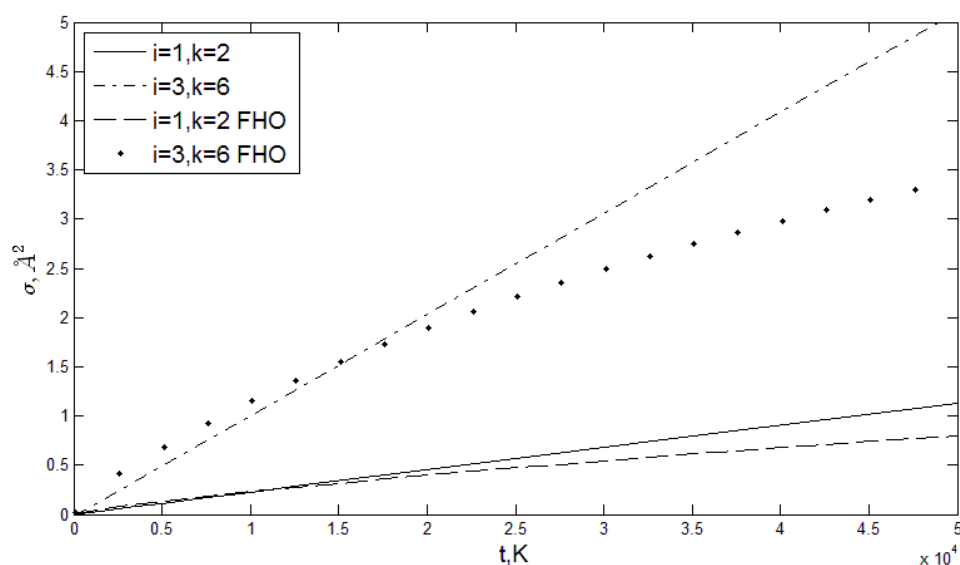


Рис.8. Сечения для реакции VV обмена в кислороде  $O_2$ , построенные по формуле (18) и по данным FHO.

На рис.9 представлены результаты расчета сечений для реакции VT обмена между молекулой и атомом азота (2), рассчитанные по формуле (19). График ведет себя немонотонно. Снова проявляется пороговый характер, при этом значение порога уменьшается с ростом колебательного уровня. Затем наблюдается резкий рост сечения, с максимум примерно при одинаковом значении энергии для всех уровней. На рис. 10-11 приводится сравнение с другими моделями. Интересным является то, что график сечений для модели нагруженного гармонического осциллятора (FHO) выглядит практически симметричным, его максимум располагается в области средних энергий. График же сечений, рассчитанных по модели Ландау-Теллера, качественно повторяет график, рассчитанный по формуле (19), и также очень хорошо согласуется по значениям. В целом, значения сечений, полученные с помощью метода обратного преобразования Лапласа и по формуле Ландау-Теллера, ниже, чем аналогичные сечения, построенные по модели FHO. Такое отличие может быть вызвано различием в поведении вероятности перехода, предсказанной траекторными расчетами и моделью FHO.

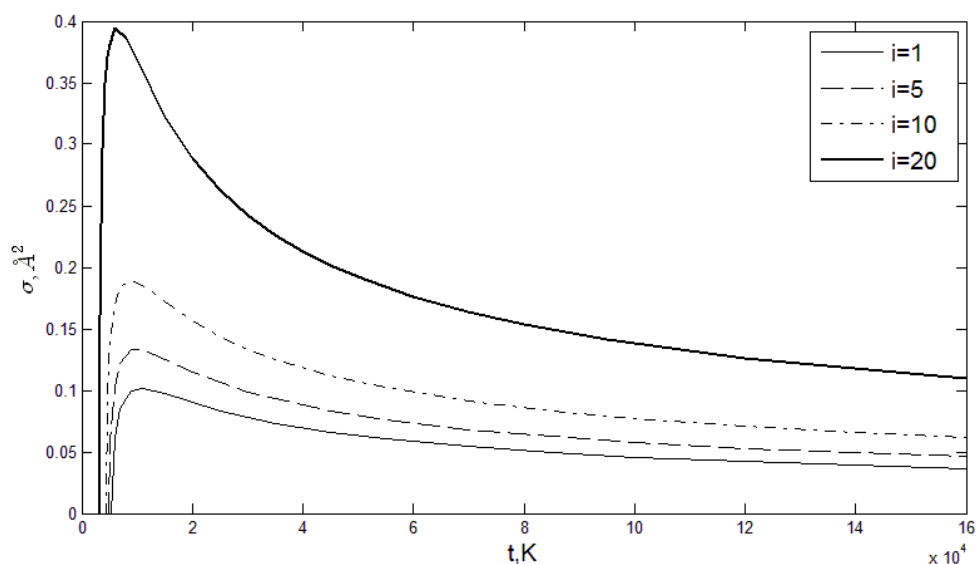


Рис.9 Сечения для реакции VT обмена в азоте  $N_2$ , построенные по формуле (19).

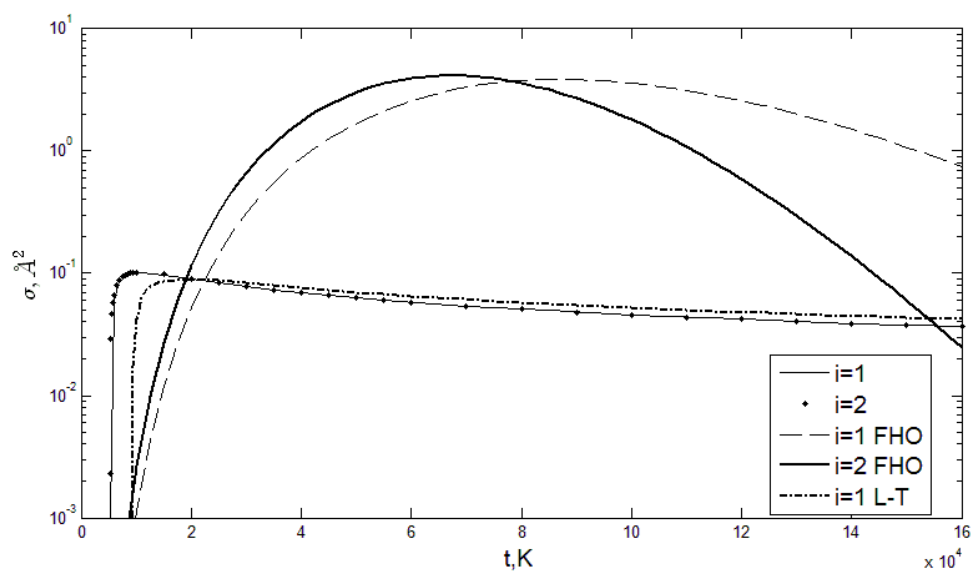


Рис.10 Сечения для реакции VT обмена в азоте  $N_2$ , построенные по формуле (19), по данным модели FHO и по модели Ландау-Теллера (L-T)

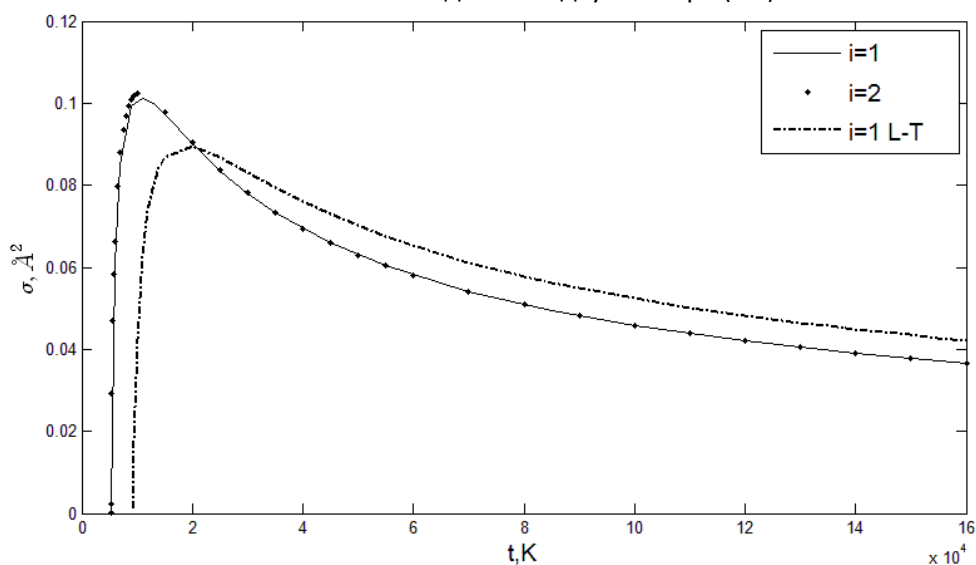


Рис.11 Сечения для реакции VT обмена в азоте  $N_2$ , построенные по формуле (19) и по модели Ландау-Теллера (L-T).

Результаты расчета сечений VT обмена между молекулой и атомом кислорода (2') представлены на Рис.12-14. Графики снова ведут себя немонотонно. Снова проявляется пороговый характер. При этом значения порога для реакций, идущих с уменьшением колебательного уровня, располагаются в области низких энергий, в то время как для реакций, идущих с увеличением уровня, эти значения располагаются в области средних и низких энергий. С увеличением  $|i - i'|$  значение порога увеличивается согласно выражению (14). Также стоит сказать о том, что сечения реакций, идущих в одном направлении и имеющих одинаковое значение  $|i - i'|$ , абсолютно одинаковые. На графике это хорошо видно при  $i=0, i'=10$  и  $i=10, i'=20$ .

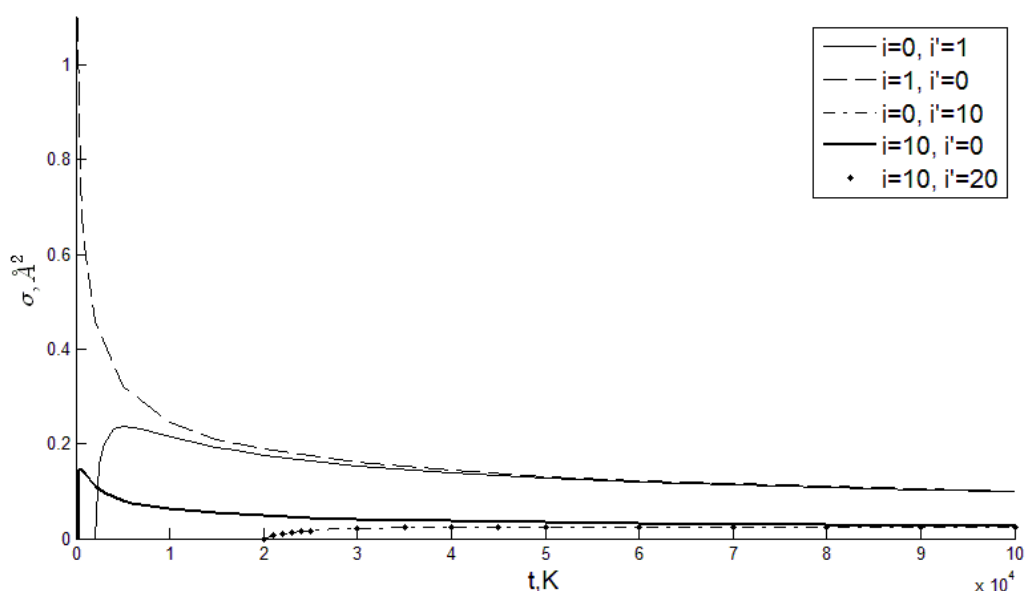


Рис.12 Сечения для реакции VT обмена в кислороде  $O_2$ , построенные по формуле (20).

По сравнению с моделью FHO и формулой L-T, метод обратного преобразования Лапласа дает гораздо более низкие сечения. Интересно также и то, что график сечения, рассчитанного по модели FHO, практически симметричный с максимумом в области средних энергий. График же сечения, рассчитанного по формуле L-T, располагается примерно посередине между сечениями, рассчитанными по FHO и методу обратного преобразования Лапласа, качественно он повторяет результат полученный



методом обратного преобразования Лапласа, хотя и дает более высокие значения сечений.

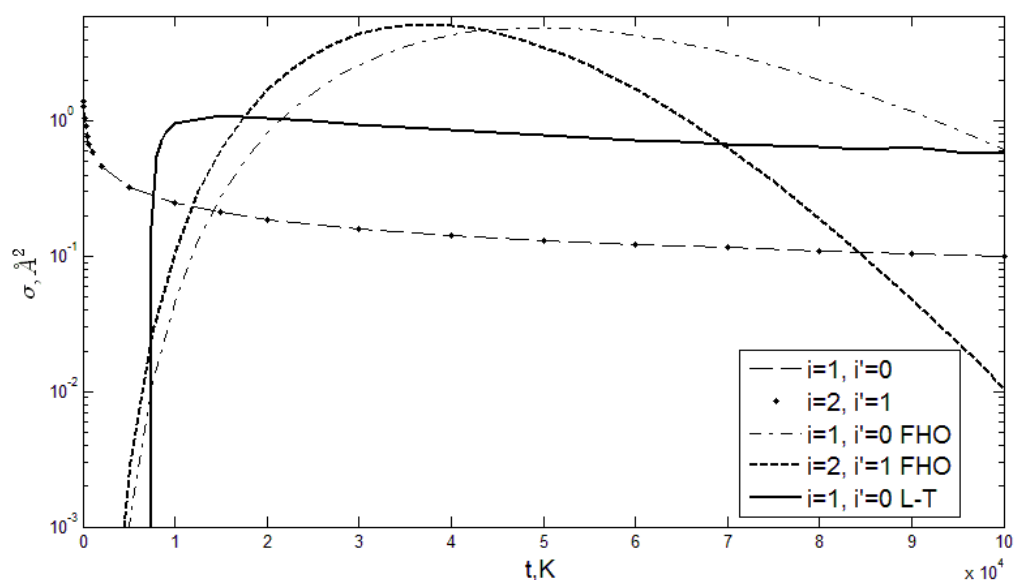


Рис.13 Сечения для реакции VT обмена в кислороде  $O_2$ , построенные по формуле (20), по модели FHO и по модели Ландау-Теллера (L-T).

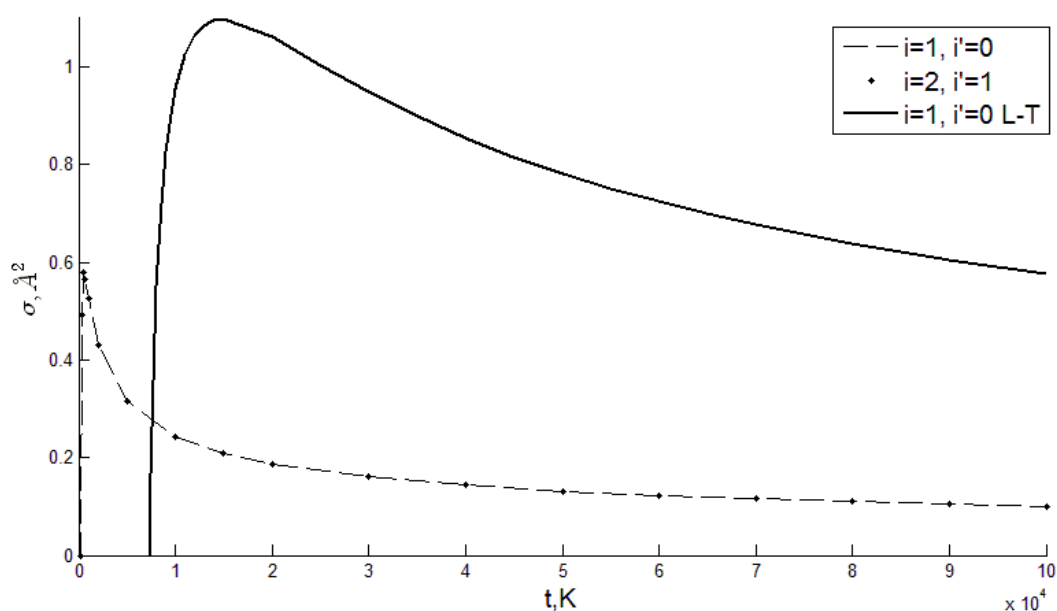


Рис.14 Сечения для реакции VT обмена в кислороде  $O_2$ , построенные по формуле (20) и по модели Ландау-Теллера (L-T).

## Заключение

В данной работе были рассмотрены реакции VV и VT обменов в азоте и кислороде. Для VV обменов и VT обмена в азоте были модифицированы исходные аппроксимации для коэффициентов скоростей реакций, для придания им вида, пригодного для применения обратного преобразования Лапласа. Для VT обмена в кислороде на основании траекторных расчетов была получена удовлетворительная аппроксимация коэффициента скорости, также пригодная для применения к ней обратного преобразования Лапласа.

Были получены аналитические выражения для сечений всех перечисленных реакций. Построены графики в широком диапазоне энергий и колебательных уровней. Для реакции VV обменов показано, что сечения линейным образом зависят от энергии и достаточно неплохо согласуются с моделью нагруженного гармонического осциллятора FHO. Реакции VT обменов имеют ярко выраженный пороговый характер, их графики ведут себя немонотонно. Порог энергии в случае азота незначительно уменьшается с ростом уровня. В кислороде же с ростом разности уровней до и после взаимодействия порог сдвигается в область более высоких энергий, причем в реакциях с уменьшением уровня, этот порог находится в области низких энергий и меняется незначительно, в то время как в реакциях с увеличением уровня, порог увеличивается очень быстро. Также сечения VT обменов в кислороде более низкие, чем аналогичные сечения, рассчитанные методом FHO и по формуле Ландау-Теллера. Тем не менее, качественно результаты полученные методом обратного преобразования Лапласа и по формуле Ландау-Теллера схожи. В азоте данные сечения, рассчитанные с помощью метода обратного преобразования и по формуле Ландау-Теллера очень хорошо согласуются. Графики имеют почти одинаковую форму и примерно одинаковые значения. Все это дает основания полагать, что метод обратного преобразования Лапласа правильно отражает поведение сечения, но сильно зависит от исходных значений коэффициентов скорости процесса.

Разработанный подход может использоваться для решения задач неравновесной аэродинамики методами прямого статистического моделирования.

## Список литературы

- [1] Koura K. and Matsumoto H. Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential //Phys. Fluids A. 1991. Vol.3(10). P.2459–2465.
- [2] Armenise I., Esposito F., Capitelli M. Dissociation–recombination models in hypersonic boundary layer flows //Chem. Phys. 2007. Vol.336. P.83--90.
- [3] Armenise I., Esposito F., Capitta G., Capitelli M. O–O<sub>2</sub> state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations //Chem. Phys. 2008. Vol.351. P.91--98.
- [4] Kim J., Boyd I. Monte Carlo simulation of nitrogen dissociation based on state-resolved cross sections //Phys. Fluids. 2014. Vol.26. Paper 012006.
- [5] М.А. Рыдалевская «Об определении сечений столкновений по известным скоростям химических реакций» Вестник Ленинградского университета серия 1 Математика, механика, астрономия. 1967. Вып. 4 (№1), Стр.119-123.
- [6] Bird, G.A. Simulation of multi-dimensional and chemically reacting flows, Rarefied Gas Dynamics: Proceedings of the 11th International Symposium , edited by R. Campargue, Vol. 1, Paris, 1979, pp. 365-388.
- [7] Brian L. Haas and Iain D. Boyd. Models for direct Monte Carlo simulation of coupled vibration-dissociation. Phys. Fluids A 5, 478 (1993)
- [8] Bird, G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows // Clarendon, Oxford, England, UK, 1994
- [9] Ye.A. Bondar and M.S. Ivanov DSMC Dissociation Model Based on Two-Temperature Chemical Rate Constant. AIAA Paper, 2007, No. 2007-0614.
- [10] P. Minelli, F. Esposito, D. Bruno, M. Capitelli, S. Longo Extracting Cross Sections from Rate Coefficients: Application to Molecular Gas Dissociation // Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2011, V. 25, №3, p. 374—381

- [11] Кустова Е.В., Макаркин Д.В. Определение сечений реакции диссоциации по поуровневым коэффициентам скорости реакции // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия. 2012. № 4. С. 100-105.
- [12] Kustova E.V, Makarkin D.V., Mekhonoshina M.A. Normal Mean Stress in Non-equilibrium Viscous  $N_2/N$  Flows with Dissociation and Electronic Excitation // AIP Conference Proceedings , 2012, Vol. 1501, p, 1086-1093.
- [13] Ye.A. Bondar, A.A. Shevyrin, Y.S. Chen, A.N. Shumakova, A.V. Kashkovsky, M.S. Ivanov. Direct Monte Carlo simulations of high-temperature chemical reactions in air. Thermophysics and Aeromechanics, 2013, Vol. 20, No. 5, pp. 553-564, DOI:10.1134/S0869864313050035.
- [14] PHYS4ENTRY planetary entry integrated models seventh framework programme [интернет ресурс]: [phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/index.php](http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/index.php).
- [15] Billing G.D., Fisher E.R. VV- and VT-rate coefficients in  $N_2$  by a quantum-classical model // Chem. Phys. 1979. Vol.43. P.395--401.
- [16] Billing G.D., Kolesnick R.E. Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol.200. N4. P.269--280.
- [17] Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e.a.. Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies // J. Thermophys. Heat Transfer. 1996. Vol.10. N3. P.397-405.
- [18] Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W., Treanor C.E. Vibrational energy transferrates using a forced harmonic oscillator model // J. Thermophys. Heat Transfer. 1998. Vol.12, no.1. P.57--65.

[19] Е.А.Нагнибеда, Е.В.Кустова. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб: Изд. С.-Петербург. ун-та, 2003. 272 с.

[20] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1973, 238 с.

[21] Г.Г. Черный, С.А. Лосев. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризированный справочник в 3-х томах. Том 1: динамика физико-химических процессов в газе и плазме // М.: Изд. Моск. ун-та, 1995.- 350 с.